

01;06;12

Особенности роста пленок гидрированного аморфного кремния в PECVD-реакторах

© Ю.Е. Горбачев, М.А. Затевахин, В.В. Кржижановская, В.А. Швейгерт

Институт высокопроизводительных вычислений и баз данных,
198005 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: gorbachev@hm.csa.ru

(Поступило в Редакцию 10 февраля 1999 г. В окончательной редакции 27 октября 1999 г.)

Построена эффективная модель, позволяющая рассчитывать параметры роста кремниевых пленок в PECVD-реакторах диодного и триодного типов, а также анализировать причины, приводящие к изменению процесса осаждения кремнийсодержащих радикалов. Выявлены механизмы влияния разбавления силана молекулярным водородом на процесс роста пленки.

Введение

Одним из наиболее широко распространенных способов производства пленок аморфного гидрированного кремния является технология, основанная на осаждении из газовой фазы кремнийсодержащих радикалов, полученных разложением силана в ВЧ разрядной плазме в PECVD-реакторах (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). В настоящее время используются различные схемы таких систем. В одной из них, диодной, подложка совмещается с одним из электродов. В другой схеме, относящейся к широкому классу систем с удаленной плазмой (remote plasma) и называемой обычно триодной, подложка вынесена за область плазменного разряда (PECVD-реакторы). Такая схема была предложена и подробно исследована в [1]. Оптимизация параметров PECVD-реакторов, нацеленная на увеличение скорости роста и качества пленки, позволяет достичь существенных технологических преимуществ. В связи с этим продолжают развиваться различные модели, с той или иной степенью детальности описывающие процессы, протекающие в ростовой камере, и позволяющие корректировать конструкции реакторов.

Первая наиболее полная модель процесса роста пленки аморфного кремния из ВЧ разрядной силановой плазмы в диодном реакторе была предложена в [2].

В [3] была построена относительно простая, эффективная модель, позволяющая проводить оперативные оценки всех основных параметров процесса с достаточной точностью. В рамках этой модели помимо силана (SiH_4), считавшегося несущим компонентом с неизменной концентрацией, учитывались 12 основных компонентов, определяющих химический состав смеси: SiH_n , $n = 1-3$, H , H_2 , Si_2H_n , $n = 3-6$, Si_3H_8 , Si_2H_6^* и $\text{Si}_2\text{H}_6^{**}$ (* означает электронно-возбужденные состояния). Аналогичная модель, но с несколько отличным набором химических компонентов и гораздо более детальным описанием электронной подсистемы, была недавно предложена в [4]. Ее авторы провели достаточно подробные измерения параметров системы, а также представили ряд

экспериментальных данных, необходимых для верификации моделей.

На основе модели [3] было проведено численное исследование физико-химических процессов, протекающих в диодном реакторе в чистой силановой плазме, подробно проанализирована роль различных компонентов и влияние параметров системы на рост пленки в основных рабочих режимах. При этом было обнаружено, что при низких давлениях в камере наблюдается накопление молекулярного водорода, так что силан перестает быть единственным несущим компонентом. Кроме того, на практике часто используется технология, основанная на разбавлении силана водородом, позволяющая более экономично расходовать силан и делающая производство кремниевых пленок экологически более чистым. В этих условиях модель [3] становится некорректной.

В настоящей работе представлена модель, в которой учтено происходящее в процессе роста пленки изменение концентрации силана. При этом диффузионный перенос определялся не постоянными коэффициентами диффузии, а рассчитываемыми с помощью формулы Уилке, являющейся первым приближением описания диффузии в многокомпонентной среде. Показано, что дальнейшая детализация описания диффузионных процессов не приведет к уточнению расчетов потоков компонент к поверхности пленки. Расчет плазменного разряда производился на основе жидкостной модели [5], позволяющей рассчитывать концентрации электронов. Кроме того, в данной работе были получены выражения для констант скоростей реакций, индуцированных электронным ударом в силаново-водородных смесях. Это дало возможность исследовать протекающие в реакторах процессы в гораздо более широком диапазоне параметров, а также моделировать процессы в силане, разбавленном молекулярным водородом. Предложенная модель описывает процессы в реакторах триодной схемы, когда область разряда отделена от подложки некоторым расстоянием. Наконец, в данной работе корректно учтено влияние объема реактора, который в подавляющем большинстве реальных установок не совпадает с объемом разряда.

1. Математическая модель

В предлагаемой модели PECVD-реактора газофазные процессы в объеме описываются одномерными уравнениями химической кинетики, в которых на основе оценок [3] учитываются только процессы диффузионного переноса

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} \right) + F_i. \quad (1)$$

Здесь n_i — численная концентрация i -го компонента; F_i — источниковый член, описывающий химические превращения (подробнее см. [3]). Эффективный коэффициент диффузии i -го компонента D_i рассчитывается с помощью формулы Уилке [6], широко применяемой в практических расчетах многокомпонентных газовых смесей,

$$D_i = (n - n_i) \left[\sum_{\substack{k=1, \\ k \neq i}}^{N_k} n_k / D_{ki} \right]^{-1}, \quad (2)$$

где n — суммарная численная концентрация смеси.

Коэффициент бинарной диффузии D_{ki} рассчитывается по формуле молекулярно-кинетической теории газов [7] с использованием потенциала (6–12) Леннарда–Джонса

$$D_{ki} = 0.002628 \frac{\sqrt{T^3 / 2\mu_{ki}}}{p \sigma_{ki}^2 \Omega_{ki}^{(1.1)*}(T_{ki}^*)} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}. \quad (3)$$

Здесь $\mu_{ki} = m_k m_i / (m_k + m_i)$ — эффективная масса частиц k -го и i -го сортов; m_i — молекулярный вес i -й частицы; $\sigma_{ki} = (\sigma_k + \sigma_i) / 2$ — эффективный диаметр столкновения; $T_{ki}^* = kT / \varepsilon_{ki}$ — характеристическая температура; $\varepsilon_{ki} = \sqrt{\varepsilon_k \varepsilon_i}$ — параметр потенциала межмолекулярного взаимодействия (глубина потенциальной ямы); k — постоянная Больцмана; $\Omega_{ki}^{(1.1)*}(T_{ki}^*)$ — приведенный Ω -интеграл столкновений для переноса массы, нормированный на Ω -интеграл для модели твердых сфер. Значения функции $\Omega_{ki}^{(1.1)*}(T_{ki}^*)$ в широком диапазоне изменения характеристической температуры T_{ki}^* приведены в монографии [7], при расчетах использовались аппроксимирующие формулы из [8]. Значения параметров потенциала Леннарда–Джонса σ_i и ε_i взяты из [9] и приведены в табл. 1.

В работе [10] было проведено экспериментальное определение коэффициентов бинарной диффузии силана в силане и молекулярном водороде, которые составили соответственно 140 ± 30 и $580 \pm 140 \text{ cm}^2/\text{s}$ при температуре 320 К и давлении 1 Торг. Формула (3) дает для этих условий значения 111 и $536 \text{ cm}^2/\text{s}$ соответственно, что хорошо согласуется с данными измерений.

Для замыкания постановки задачи необходима зависимость констант скоростей химических реакций, индуцированных электронным ударом, от давления p и межэлектродного расстояния l . Для определения этой зависимости без вычисления конкретных значений электронной температуры в работе [3] было предложено

Таблица 1. Параметры потенциала Леннарда–Джонса

Компонент	$\sigma_i, \text{Å}$	$\varepsilon_i/k, \text{K}$
SiH ₄	4.084	207.6
SiH ₃	3.943	170.3
SiH ₂	3.803	133.1
SiH	3.662	95.8
H	2.5	30.0
H ₂	2.915	59.7
Si ₂ H ₆	4.828	301.3
Si ₂ H ₆ *	4.828	301.3
Si ₂ H ₆ **	4.828	301.3
Si ₂ H ₅	4.717	306.9
Si ₂ H ₄	4.601	312.6
Si ₂ H ₃	4.494	318.2
Si ₃ H ₈	5.562	331.2

использовать следующую связь между величинами констант реакций k_r и констант ионизации k_i :

$$k_r / k_r^0 = (k_i / k_i^0)^{\varepsilon_r / \varepsilon_i}, \quad (4)$$

где ε_r и ε_i — пороги химической реакции и ионизации силана соответственно [11], а индекс 0 относится к некоторым фиксированным условиям, для которых известно значение этих констант (в дальнейшем будем называть эти условия "базовыми").

Тогда из предположения, что плазма в целом квазинейтральна и частота ухода электронов равна частоте ухода ионов, которые в основном представлены ионом SiH₂⁺, а несущая смесь состоит из силана и молекулярного водорода, можно, используя формулу (2), получить

$$\frac{k_i}{k_i^0} = \frac{n_t}{n_t^0} \frac{n_{\text{SiH}_4}^0}{n_{\text{SiH}_4}} \times \frac{(n_{\text{SiH}_4}^0 / D_{\text{SiH}_4 \text{ SiH}_2}^0 + n_{\text{H}_2}^0 / D_{\text{H}_2 \text{ SiH}_2}^0)}{(n_{\text{SiH}_4} / D_{\text{SiH}_4 \text{ SiH}_2} + n_{\text{H}_2} / D_{\text{H}_2 \text{ SiH}_2})} \left(\frac{l^0}{l} \right)^2. \quad (5)$$

Здесь n_t и n_t^0 — численная концентрация смеси — текущая и в "базовых" условиях соответственно. В качестве "базовых" выбраны условия в силано-водородной смеси с парциальными давлениями водорода и силана $p_{\text{H}_2}^0 = p_{\text{SiH}_4}^0 = 0.125$ Торг при температуре $T^0 = 520$ К и межэлектродным расстоянием $l^0 = 2.5$ см, поскольку соответствующие данные о константах приведены в работе [2].

Другими замыкающими соотношениями для системы (1) являются граничные условия [3], учитывающие наличие скачка концентраций вблизи поверхности осаждения, который при рассматриваемых условиях может иметь значительную величину,

$$-D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} = \frac{s_i c_i}{2(2 - s_i)} n_i. \quad (6)$$

Здесь $\partial/\partial x$ — производная по нормали, внешней к поверхности; $c_i = 2\sqrt{2kT/\pi m_i}$ — тепловая скорость;

Таблица 2. Список химических реакций и констант скоростей

Номер	Реакции	Константы, * см ³ /с
R1	SiH ₄ + e → SiH ₃ + H	3.000 · 10 ⁻¹¹
R2	SiH ₄ + e → SiH ₂ + 2H	1.500 · 10 ⁻¹⁰
R3	SiH ₄ + e → SiH + H + H ₂	9.340 · 10 ⁻¹²
R4	SiH ₄ + e → SiH ₂ + H ₂	7.190 · 10 ⁻¹²
R5	H ₂ + e → 2H	4.490 · 10 ⁻¹²
R6	Si ₂ H ₆ + e → SiH ₃ + SiH ₂ + H	3.720 · 10 ⁻¹⁰
R7	Si ₂ H ₆ + e → Si ₂ H ₄ + 2H	3.700 · 10 ⁻¹¹
R8	SiH ₄ + H → SiH ₃ + H ₂	2.530 · 10 ⁻¹²
R9	SiH ₄ + SiH ₂ → Si ₂ H ₆ *	1.000 · 10 ⁻¹¹
R10	SiH ₄ + SiH → Si ₂ H ₃ + H ₂	1.700 · 10 ⁻¹²
R11	SiH ₄ + SiH → Si ₂ H ₅	2.500 · 10 ⁻¹²
R12	SiH ₄ + Si ₂ H ₅ → SiH ₃ + Si ₂ H ₆	5.000 · 10 ⁻¹³
R13	SiH ₄ + Si ₂ H ₄ → Si ₃ H ₈	1.000 · 10 ⁻¹⁰
R14	SiH ₃ + H → SiH ₂ + H ₂	1.000 · 10 ⁻¹⁰
R15	SiH ₃ + SiH ₃ → SiH ₄ + SiH ₂	1.500 · 10 ⁻¹⁰
R16	SiH ₃ + SiH ₃ → Si ₂ H ₆ **	1.000 · 10 ⁻¹¹
R17	SiH ₃ + Si ₂ H ₅ → SiH ₄ + Si ₂ H ₄	1.000 · 10 ⁻¹⁰
R18	SiH ₃ + Si ₂ H ₅ → Si ₃ H ₈	1.000 · 10 ⁻¹¹
R19	SiH ₃ + Si ₂ H ₆ → SiH ₄ + Si ₂ H ₅	3.270 · 10 ⁻¹²
R20	SiH ₂ + H → SiH + H ₂	7.960 · 10 ⁻¹³
R21	SiH ₂ + Si ₂ H ₆ → Si ₃ H ₈	1.200 · 10 ⁻¹⁰
R22	Si ₂ H ₃ + H ₂ → Si ₂ H ₅	1.700 · 10 ⁻¹²
R23	Si ₂ H ₄ + H ₂ + SiH ₄ + SiH ₂	1.000 · 10 ⁻¹⁰
R24	Si ₂ H ₅ + H → Si ₂ H ₄ + H ₂	1.000 · 10 ⁻¹⁰
R25	Si ₂ H ₆ + H → SiH ₄ + SiH ₃	7.160 · 10 ⁻¹²
R26	Si ₂ H ₆ + H → Si ₂ H ₅ + H ₂	1.430 · 10 ⁻¹¹
R27	Si ₂ H ₆ * → Si ₂ H ₄ + H ₂	5.000 · 10 ⁶ с ⁻¹
R28	Si ₂ H ₆ * + M → Si ₂ H ₆ + M (M — частица, сталкивающаяся с Si ₂ H ₆ *)	1.000 · 10 ⁻¹⁰
R29	Si ₂ H ₆ ** → SiH ₄ + SiH ₂	2.300 · 10 ⁷ с ⁻¹
R30	Si ₂ H ₆ ** → Si ₂ H ₄ + H ₂	2.300 · 10 ⁷ с ⁻¹
R31	Si ₃ H ₈ + H → Si ₂ H ₅ + SiH ₄	2.170 · 10 ⁻¹¹
R32	Si ₃ H ₈ + SiH ₃ → Si ₄ H ₉ + H ₂	1.000 · 10 ⁻¹¹

* Данные приводятся при межэлектродном расстоянии $l^0 = 2.5$ см, парциальных давлениях молекулярного водорода и силана $p^0 = 0.125$ Торр и температуре $T^0 = 520$ К.

s_i — коэффициент осаждения частиц сорта i . Значения этих коэффициентов взяты из работы [2]: $s_i = 0.15$ для SiH₃ и Si₂H₅, $s_i = 1$ для SiH, SiH₂, Si₂H₃ и Si₂H₄, $s_i = 0$ для остальных компонентов. Концентрация электронов в межэлектродном пространстве рассчитывалась в рамках жидкостного приближения по модели, подробно описанной в работе [5]. При моделировании плазмохимических процессов предполагалось, что горячие электроны, приводящие к диссоциации, находятся только в межэлектродном пространстве. При удалении от него энергия диффундирующих из зоны разряда электронов падает экспоненциально и ее становится недостаточно для инициации химических реакций. В этом смысле можно говорить о технологической схеме, в которой под-

ложка удалена от зоны разряда, как о схеме с удаленной плазмой.

При численном решении поставленной задачи использовался метод, описанный в работе [3].

Список основных химических реакций и константы их скоростей приведены в табл. 2. Кроме того, учитывались реакции пиролиза силана и дисилана, которые, как показали расчеты, дают незначительный вклад в общий химический баланс.

2. Аналитические результаты

Ассимптотический анализ, основанный на различии масштабов различных процессов, позволил получить некоторые аналитические формулы и объяснить взаимосвязь между условиями в камере и различными параметрами процесса. Если в [3] такие соотношения были приведены для случая диодной схемы, то в настоящей работе такой анализ проведен и для триодной схемы. При этом вся расчетная область $0 < x < L$ разбивалась на две зоны: $0 < x < l$, в которой концентрация электронов n_e , инициирующих химические реакции, принималась равной соответствующей величине в межэлектродном пространстве, и $l < x < L$, в которую плазма хотя и проникает, но энергии электронов не хватает для инициирования реакций. В этой зоне размером $d = L - l$ предполагалось протекание только реакций, обусловленных межмолекулярными столкновениями, или мономолекулярных реакций.

Оценки эффективностей основных процессов, аналогичные проведенным в [3], позволили получить следующее упрощенное уравнение, описывающее поведение силана,

$$D_{SiH_3} d^2 n_{SiH_3} / dx^2 = 2k_8 n_H n_{SiH_4} - k_{32} n_{SiH_3} n_{Si_3H_8}, \quad (7)$$

где k_i — константа i -й реакции (i — порядковый номер реакции в табл. 2); в качестве граничных условий к этому уравнению взято условие (6) с коэффициентом осаждения $s_{SiH_3} = 0.15$.

Соответствующий анализ для атомарного водорода, являющегося основным инициатором возникновения силана, приводит к следующему уравнению баланса в области разряда $0 < x < l$:

$$-D_H d^2 n_H / dx^2 = 2k_2 n_e n_{SiH_4} - k_8 n_{SiH_4} n_H. \quad (8)$$

Вне области разряда при $l < x < L$ поведение атомарного водорода описывается таким же уравнением, но с отсутствующим первым членом в правой части ($n_e = 0$), т.е. в область вне разряда атомарный водород поступает только за счет диффузии. Решая эти уравнения с граничными условиями (6) при отсутствии осаждения ($s_H = 0$) и с условием гладкой сшивки решений на границе зон (при $x = l$), для профиля концентрации атомарного водорода получим аналитическое выражение

$$n_H = \frac{2k_2 n_e}{k_8} \left(1 - \frac{\text{sh}(d/L_H)}{\text{sh}(L/L_H)} \text{ch} \frac{x}{L_H} \right), \quad 0 < x < l, \quad (9)$$

$$n_H = \frac{2k_2 n_e}{k_8} \frac{\text{sh}(l/L_H)}{\text{sh}(L/L_H)} \text{ch} \frac{L-x}{L_H}, \quad l < x < L. \quad (10)$$

Уравнение (7) после подстановки в него выражений (9) и (10) позволяет получить следующую аналитическую зависимость потока силсила на поверхность от параметров системы:

$$\Gamma_{\text{SiH}_3} = \frac{2k_2 n_e n_{\text{SiH}_4} L_3}{\text{sh}(L/L_3)} \left[2 \text{sh}^2 \frac{l}{2L_3} + \frac{L_H^2}{L_3^2 - L_H^2} \frac{1}{\text{sh}(L/L_H)} \right. \\ \left. \times \left(\text{ch} \frac{l}{L_3} \text{sh} \frac{L}{L_H} - \text{ch} \frac{L}{L_3} \text{sh} \frac{l}{L_H} - \text{sh} \frac{d}{L_H} \right) \right], \\ L_H = \sqrt{D_H / (k_8 n_{\text{SiH}_4})}, \quad L_3 = \sqrt{D_{\text{SiH}_3} / (k_{32} n_{\text{Si}_3\text{H}_8})}. \quad (11)$$

Здесь L_H и L_3 — введенные в [3] реакционно-диффузионные длины для атомарного водорода и силсила соответственно, характеризующие расстояние, на которое частица успевает продиффундировать, пока не вступит в химическую реакцию. При $l \rightarrow L$ ($d \rightarrow 0$) выражение (11) переходит в формулу, соответствующую дводной схеме.

В заключение этого раздела опишем поведение силсила. В области разряда основным источником его появления являются реакция развала силлана электронным ударом R2, а также реакция R23, в то время как вне этой области таковыми являются реакция R15 и все та же реакция R23. Реакционный уход силсила в обоих случаях определяется его реакцией с силланом R9. Радикал Si_2H_4 является промежуточным продуктом цикла быстро протекающих химических реакций R9, R27, R23, поэтому его концентрация близка к равновесному значению $n_{\text{Si}_2\text{H}_4}^e = k_9 n_{\text{SiH}_2} n_{\text{SiH}_4} / (k_{23} n_{\text{H}_2} + k_{13} n_{\text{SiH}_4})$ [3]. В отсутствие реакции R13, уводящей часть атомов кремния в высшие силланы, реакции R23 и R9 компенсировали бы друг друга и единственными механизмами ухода силсила из объема были бы его диффузия к поверхности с последующим осаждением и прокачка. Незамкнутость цикла приводит к реакционному уходу силсила с эффективной константой $k_{\text{ef}} = k_9 k_{13} n_{\text{SiH}_4} / (k_{23} n_{\text{H}_2} + k_{13} n_{\text{SiH}_4}) \cong k_9 / (n_{\text{H}_2} / n_{\text{SiH}_4} + 1)$. Последнее приближенное равенство является следствием того, что $k_{13} \cong k_{23}$. В результате поведение силсила может быть описано уравнениями

$$-D_{\text{SiH}_2} d^2 n_{\text{SiH}_2} / dx^2 = k_2 n_e n_{\text{SiH}_4} - k_{\text{ef}} n_{\text{SiH}_2} n_{\text{SiH}_4}, \quad 0 < x < l, \quad (12)$$

$$-D_{\text{SiH}_2} d^2 n_{\text{SiH}_2} / dx^2 = k_{15} n_{\text{SiH}_3}^2 - k_{\text{ef}} n_{\text{SiH}_2} n_{\text{SiH}_4}, \quad l < x < L. \quad (13)$$

В результате решения этих уравнений с соответствующими граничными условиями было получено аналитическое выражение для потока силсила на поверхность, однако ввиду его громоздкости мы не будем его здесь приводить.

3. Обсуждение результатов

1) Сравнение с экспериментом. Сравнение с имеющимися в литературе экспериментальными данными затруднено, поскольку они состоят из далеко не полного набора характеризующих систему параметров. В связи с этим для анализа были выбраны результаты работы [4]. В этой работе приведена исчерпывающая информация об условиях проведения эксперимента, а также результаты численных расчетов.

Установка представляла собой камеру объемом 10 л, внутри которой располагались два электрода радиусом 8 см на расстоянии 2.7 см друг от друга. Эта конфигурация соответствовала значению параметра $R_v = 0.054$, представляющему собой отношение реакционного объема к полному объему камеры (подробнее см. в разделе 3.5). Эксперименты проводились для смеси силлана и водорода с равными мольными концентрациями при скорости прокачки 3.6 л/ч при нормальных атмосферных условиях, температура в реакторе составляла 400 К.

Для расчетов электронных концентраций была использована программа, позволяющая рассчитывать параметры ВЧ разряда между двумя плоско-параллельными электродами [5]. Основная проблема заключалась в правильной оценке мощности разряда. В работе [4] на основании сравнения потенциала самосмещения, полученного в модельных расчетах аргоновой плазмы с соответствующими экспериментами, было принято, что мощность, вкладываемая в разряд, составляет 50% от полной. Тот же вывод был сделан и на основании сравнения результатов расчетов концентрации H_2 и SiH_4 в водородо-силлановой плазме с экспериментальными данными. Поэтому в расчетах, проведенных в рамках предложенной нами модели, было использовано предлагаемое в работе [4] значение мощности 0.05 W/cm^2 .

На рис. 1 приведены зависимости скорости роста пленки от частоты разряда при постоянном давлении в реакторе 16 Па. Как видно, результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными вплоть до частоты 30 МГц. При частотах выше 30 МГц наблюдается выход расчетной кривой на насыщение. Такая же тенденция, только несколько более плавная, отмечена и в работе [4]. В то же время в экспериментах [4] наблюдалась примерно линейная зависимость скорости роста от частоты. Для объяснения этого эффекта требуются дополнительные исследования, возможные направления которых предложены в работе [4].

Из представленных на рис. 2 результатов расчета парциальных давлений молекулярного водорода и силлана как функции частоты разряда видно, что данные, полученные на основе развитого в настоящей работе подхода, лучше согласуются с экспериментом, чем расчетные данные в работе [4].

2) Особенности химической кинетики при малых давлениях. Описанная в разделе 1 модель позволила провести расчеты процессов при малых давлениях, когда становится заметным разложение

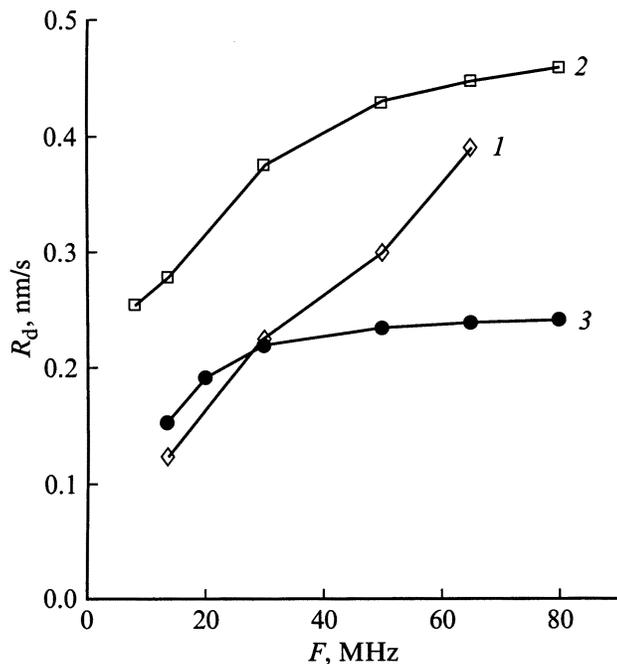


Рис. 1. Зависимость скорости роста пленки от частоты разряда при постоянном давлении в камере $p = 16$ Па. 1 — эксперимент [4], 2 — расчет [4], 3 — результаты данной работы.

силана, а концентрация молекулярного водорода уже не может считаться малой. Ниже будут детально обсуждены качественные отличия протекающих процессов от случая высоких давлений.

Зависимость электронной концентрации в области разряда от параметров задачи описывалась формулой из работе [3], которая для случая постоянной мощности разряда имеет вид

$$n_e(p_{\text{SiH}_4}, l) = n_e^0 p_{\text{SiH}_4}^0 l^0 / p_{\text{SiH}_4} l, \quad (14)$$

где n_e^0 — концентрация электронов в "базовых" условиях, которая была принята равной $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$.

Эта формула справедлива при не очень низких давлениях, однако для проведения качественного анализа она была использована для всего рассматриваемого диапазона. Для остальных определяющих параметров задачи были выбраны значения, характерные для реальных установок [1,2]: температура в реакционной камере была принята равной 520 К, давление 0.25 Торг, межэлектродное расстояние $l = L = 2.5$ см. Параметры реактора соответствовали при этих условиях значению характерного времени прокачки $\tau = 1$ с при давлении 1 Торг (подробнее об этой характеристике см. раздел 3.4). Расчеты были проведены для диапазона давлений $0.02 < p < 1$ Торг. Все приведенные в настоящем разделе результаты относятся к случаю прокачки чистого силана.

Одной из основных особенностей рассматриваемых процессов является значительный рост концентрации

атомарного водорода при уменьшении давления. Это обусловлено рядом причин. Прежде всего, как видно из формулы (9), концентрация атомарного водорода в частном случае пространственно однородного разряда выражается формулой

$$n_{\text{H}} = 2k_2 n_e / k_8, \quad (15)$$

т.е. зависит только от концентрации электронов. Эта формула хорошо подтверждается и результатами численных расчетов. В то же время, как видно из формул (4), (5) и (14), концентрация электронов и константа k_2 быстро растут при уменьшении давления силана, что приводит к увеличению концентрации атомарного водорода почти на 5 порядков при уменьшении давления в камере от 1 до 0.02 Торг снижению относительной концентрации силана за счет его разложения до 0.3. Рост концентрации атомарного водорода вызывает качественные изменения в ходе различных процессов.

Поведение остальных компонентов в зависимости от давления не изменилось по сравнению с описанной в [3] картиной, за исключением того факта, что концентрация Si_2H_6 уменьшается при давлении, меньшем 0.1 Торг. Такой же эффект наблюдается и для Si_3H_8 . Это объясняется заметным падением концентрации силана и ростом концентрации атомарного водорода, которые в основном определяют реакции образования и разложения этих компонентов в объеме при низких давлениях.

Рост концентрации атомарного водорода привел также и к изменению баланса и роли различных реакций в

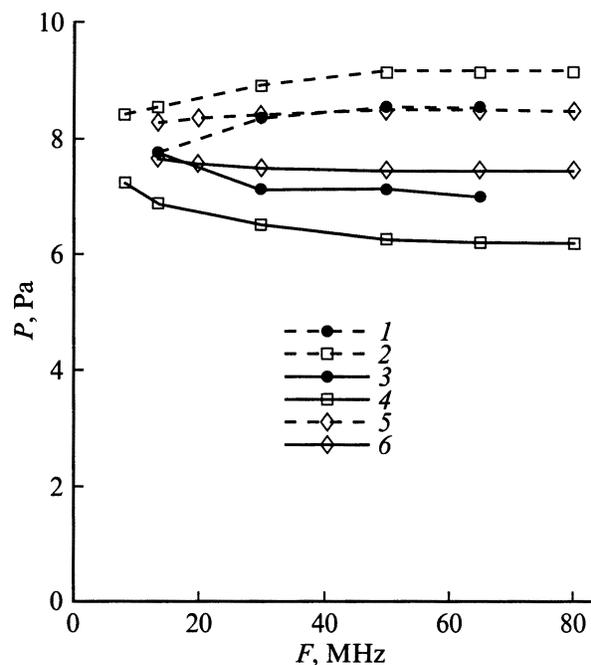


Рис. 2. Зависимости парциальных давлений молекулярного водорода (1, 3, 5) и силана (2, 4, 6) от частоты разряда. 1, 3 — эксперимент [4]; 2, 4 — расчет [4]; 5, 6 — результаты данной работы.

разложении силсила. Так, при малых давлениях наблюдается заметное увеличение роли процесса разложения в балансе силсила, при 0.02 Torr он становится определяющим и превышает осаждение. Отметим, однако, что данный результат является чисто модельным, поскольку он обусловлен использованием формулы (14), завышающей значение концентрации электронов при очень низких давлениях.

Начиная с давления порядка 0.08 Torr в разложении силсила вместо реакции $\text{SiH}_4 + \text{Si}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_9 + \text{H}_2$ на первое место выходит реакция $\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$, а при давлении порядка 0.02 Torr — реакция силсила с атомарным водородом, которая начинает давать заметный вклад и в образование силсила. Производство силсила по-прежнему полностью определяется реакцией силлана с атомарным водородом.

Вклад отдельных реакций в баланс силсилсила в общем не изменился, однако его производство при малых давлениях возросло настолько, что большая его часть идет уже на осаждение, а не на разложение. Все эти изменения привели к тому, что вклад силсилсила в рост пленки, который растет с понижением давления быстрее, чем вклад силсила, при давлении 0.02 Torr становится наибольшим, что должно вызывать заметное изменение в структуре пленки.

Учет разложения силлана при малых давлениях позволил выявить новые особенности введенного в [3] разделения всех компонентов на три группы: стационарные, нестационарные и квазистационарные. Выяснилось, что строго стационарным SiH можно считать лишь при больших давлениях. Кроме того, к стационарным компонентам при высоких давлениях можно отнести и силсилсил, баланс которого обеспечивается в этом случае двумя реакциями с силланом: $\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_2 + 2\text{H} + e$ и $\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6^*$, причем последняя обеспечивает стационарность концентрации Si_2H_6^* и Si_2H_4 , который производится за счет разложения Si_2H_6^* . При малых давлениях две последние компоненты переходят в разряд квазистационарных за счет заметного разложения силлана, вызывающего рост концентрации электронов и констант скоростей реакций. Особенно заметно это сказывается на поведении атомарного водорода, концентрация которого при высоких давлениях стационарна и хорошо описывается формулой (15). При малых давлениях отклонение от стационарности, вызванное этими процессами, приводит к тому, что он переходит в разряд нестационарных и начинается заметное накопление атомарного водорода в реакционном объеме. Остальные выводы этой классификации качественно не изменились (подробнее см. [3]).

3) В л и н и е к о э ф ф и ц и е н т о в д и ф ф у з и и. Использование для вычисления коэффициентов диффузии формулы (2) не привело к существенному изменению основных результатов (таких как скорость роста и состав пленки) по сравнению с расчетами, в которых эти коэффициенты полагались равными коэффициентам бинарной диффузии соответствующих

компонентов в силлане, как это было принято в [3]. Такой результат представляется вполне очевидным для высоких давлений, когда концентрация молекулярного водорода достаточно низка и значения коэффициентов диффузии, рассчитанные по формуле (2), близки к значениям соответствующих бинарных коэффициентов. Однако при малых давлениях эти значения уже заметно разлучаются.

Этот факт позволяет предположить, что профили концентраций осаждающихся компонентов подстраиваются таким образом, чтобы независимо от конкретных значений коэффициентов диффузии обеспечить выполнение баланса производство–осаждение (собственно химическое разложение силсила и силсилсила при низких давлениях малó).

Для более детального исследования этого вопроса были проведены расчеты с использованием описанной выше постановки задачи для смеси силлана и молекулярного водорода при равных парциальных давлениях и постоянной концентрации электронов $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$. В этом случае влияние коэффициентов диффузии проявляется более отчетливо. С этой же целью была использована упрощенная формула для вычисления зависимости констант скоростей реакций от давления [3]

$$\frac{k_r}{k_r^0} = \left(\frac{l^0 p^0}{lp} \right)^{2\epsilon_r/\epsilon_i}$$

В этих условиях значения коэффициентов диффузии компонентов, вычисленные с использованием формулы Уилке, отличаются от коэффициентов бинарной диффузии в 1.6–1.7 раз. Тем не менее при малых давлениях, когда основная доля в балансе силсила и силсилсила приходится на осаждение, потоки этих компонентов на подложку практически совпадают в обоих случаях, несмотря на то что профили концентраций заметно различаются. При высоких давлениях, когда уход силсилсила определяется в основном объемными реакциями, значения потоков, полученные с использованием постоянных коэффициентов бинарной диффузии, несколько меньше, чем при использовании формулы Уилке, однако это отличие составляет всего лишь 10% для силсила и 20% для силсилсила, что намного меньше, чем разница в величинах коэффициентов, а вклад силсилсила в рост пленки при таких давлениях несуществен.

Для проверки был проведен ряд тестовых расчетов с искусственной вариацией коэффициентов диффузии. В первом из них величина коэффициента диффузии силсилсила была увеличена в 2 раза. Скорость роста пленки при этом практически не изменилась, хотя при давлении 1 Torr его концентрация уменьшилась в полтора раза.

Проведенный анализ объясняет этот факт. Поскольку определяющий вклад в рост пленки дает поток силсила, то скорость ее роста можно проанализировать на основе выражения (11). При $d = 0$ оно существенно упрощается и сводится к $\Gamma_{\text{SiH}_3} = 2k_2 n_e n_{\text{SiH}_4} L_3 \text{th}(L/2L_3)$. Для реальных значений коэффициента диффузии величина

$L/2L_3 < 0.7$ во всей исследуемой области давлений, что приводит к слабой зависимости Γ_{SiH_3} от L_3 . Увеличение же коэффициента диффузии приводит лишь к уменьшению степени зависимости потока силана от его значения. Таким образом, осаждение силана практически не зависит от процессов диффузии.

Аналогичный результат был получен и для силлилала. Увеличение вдвое коэффициента диффузии силлилала не привело к сколько-нибудь существенным изменениям. При малых давлениях снизилась концентрация силлилала, однако изменившиеся профили обеспечили в точности то же самое значение его потока. При большом давлении баланс силлилала полностью контролируется химическими реакциями, поэтому его концентрация (а также концентрация всех остальных компонентов) осталась без изменений, а поток несколько возрос (на 37% при $p = 1 \text{ Torr}$). Однако при таком давлении вклад SiH_2 в рост пленки достаточно мал и не сказывается на окончательном результате.

Все это позволяет сделать вывод о том, что дальнейшее уточнение описания процессов диффузионного переноса не может существенно изменить результаты, особенно для чистой силановой плазмы.

4) **Влияние скорости прокачки.** Скорость прокачки смеси через рабочий объем реактора является одним из существенных факторов, оказывающим влияние на параметры роста пленки, который в то же время может достаточно просто варьироваться. В работе [3] был предложен подход, позволяющий учесть влияние прокачки в рамках простой одномерной модели. Этот подход заключается в замене исходной стационарной задачи нестационарной, которая решается для промежутка времени τ , равного характерному времени пребывания смеси в рабочем объеме реактора. Происходящие при малых скоростях прокачки разложение существенной части силана и значительный рост концентрации молекулярного водорода сделали модель, предложенную в [3], неприменимой для исследования влияния этого параметра в достаточно широких пределах.

В рамках представляемой в данной работе модели влияние скорости прокачки было проанализировано на примере результатов, полученных для чистого силана при изменении параметра τ в пределах от 0.13 до 2.6 с, что при давлении 0.25 Torr соответствует изменению объема камеры от 1 до 201 при фиксированном расходе силана 5 l/h при атмосферном давлении. Значения остальных параметров приняты такими же, как в предыдущих разделах, а концентрация электронов рассчитывалась по формуле (14).

Как и в работе [3], изменение скорости прокачки прежде всего сказывается на концентрации Si_2H_6 : при ее уменьшении на порядок концентрация Si_2H_6 на порядок возрастает. Концентрация Si_3H_8 при этом увеличивается примерно в 5 раз. В целом изменение скорости прокачки в указанном диапазоне изменений τ приводит лишь к незначительным изменениям характеристик растущей пленки. Так, скорость роста пленки

при уменьшении скорости прокачки возрастает на 30%. Это происходит за счет увеличения концентрации электронов и констант скоростей реакций при уменьшении парциального давления силана. Примерно на столько же увеличивается относительный вклад силлилала. Это вызвано увеличением концентрации молекулярного водорода, приводящим к росту вклада циклической реакции $\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6^* \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$ в восстановление концентрации силлилала.

5) **Влияние объема камеры.** Рассмотренная выше проблема тесно связана с вопросом влияния отношения реакционного объема к общему объему камеры, поскольку перемешивание компонентов по всему объему может изменить характер протекания процессов.

Для исследования этого вопроса в рамках одномерной постановки был предложен следующий подход: расчетная область была расширена за счет добавления к ней участка $-R < x < 0$, такого что отношение $R_v = L/(L-R)$ было бы равно отношению реакционного объема к полному объему камеры. Расчеты, проведенные при постоянном значении параметра τ и переменном R_v , позволили получить оценки влияния перемешивания. Описанные ниже результаты получены для общего объема камеры 2 л, $\tau = 0.26$ с остальные параметры были приняты такими же, как раньше.

Изменение параметра R_v от 1 до 0.2 привело к незначительному (порядка 25%) увеличению скорости роста пленки и осаждения силана. Это связано с повышением концентрации силана и силила в реакционном объеме за счет диффузионного притока SiH_4 из объема камеры. В

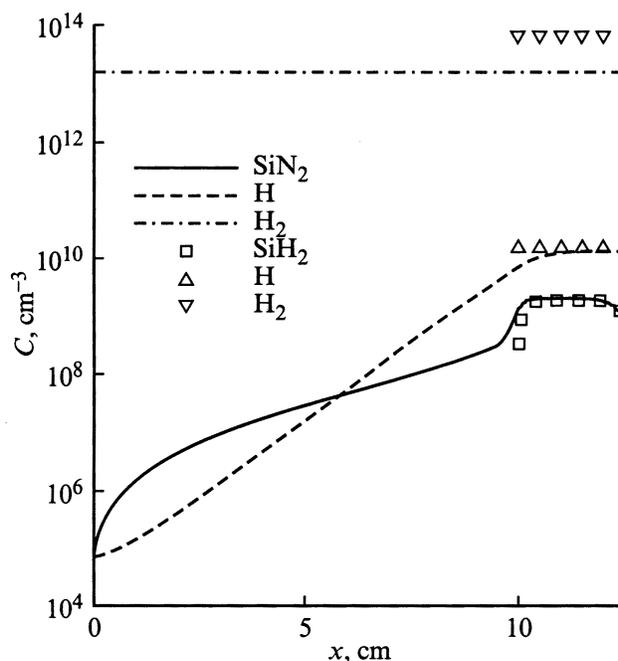


Рис. 3. Профили концентраций силлилала, молекулярного и атомарного водорода при различных значениях отношения реакционного объема к полному объему камеры R_v , равному 0.2 (линии), 1 (значки).

то же время осаждение силилила практически не изменилось, поскольку некоторое увеличение его производства за счет реакции декомпозиции силила (R15) уравновешивается реакцией $\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$, а осаждение происходит лишь из тонкого пристенного слоя, где концентрация силила мала. Рис. 3–5 иллюстрируют некоторые особенности этих процессов.

На рис. 3 приведены профили типичных представителей трех классов компонентов: неосаждающегося и

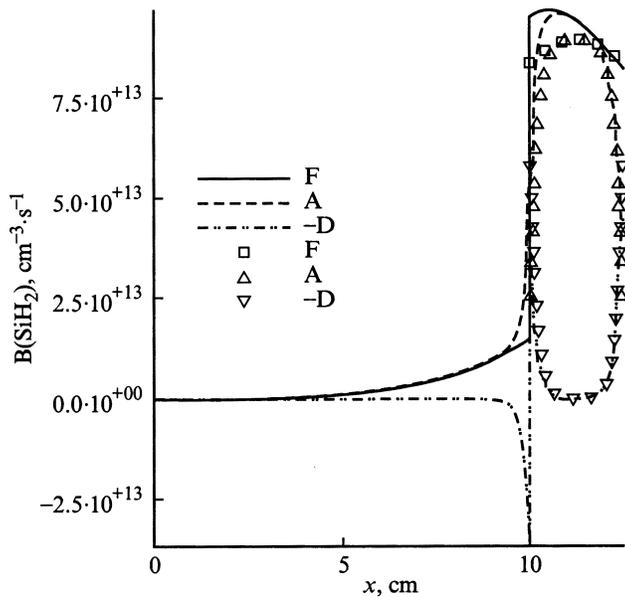


Рис. 4. Бюджет силилила при различных значениях отношения реакционного объема к полному объему камеры R_v , F — производство, A — разложение, D — диффузия; $R_v = 0.2$ (линии), 1 (значки).

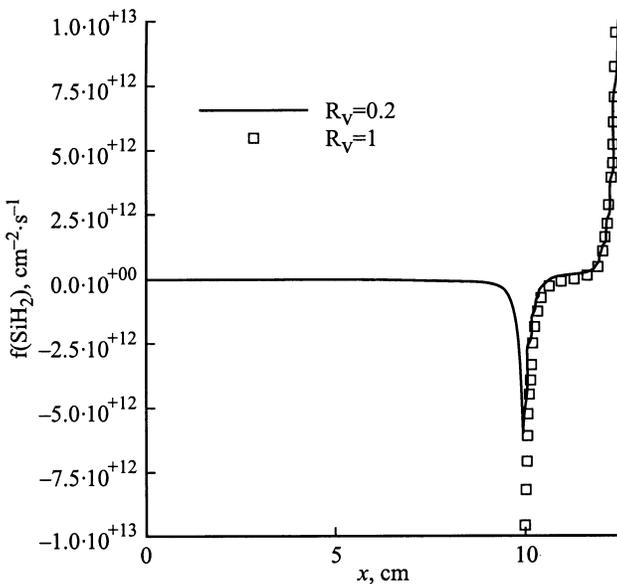


Рис. 5. Поток силилила при различных значениях отношения реакционного объема к полному объему камеры R_v .

медленно реагирующего (H_2), неосаждающегося и быстро реагирующего (H), осаждающегося и быстро реагирующего (SiH_2) компонентов. Видно, что концентрации последних двух компонентов внутри реакционного объема практически не зависят от объема камеры. Их величины определяются реакциями, происходящими в области разряда, а процессы перемешивания влияют на них слабо. В то же время концентрация молекулярного водорода постоянна по всему объему камеры и заметно уменьшается за счет перемешивания.

Малость величины реакционно-диффузионной длины силилила по отношению к размерам камеры определяет слабое влияние объема камеры на бюджет и потоки этого радикала (рис. 4 и 5). Можно отметить лишь некоторое увеличение его производства вследствие повышенной концентрации силана, которое компенсируется более интенсивным по той же причине его разложением, так что потоки на подложку оказываются примерно равными.

б) Влияние разбавления силана молекулярным водородом. В реальных установках широко используется смесь силана с молекулярным водородом. Для исследования влияния разбавления силана были проведены расчеты, в которых варьировалась доля силана в такой смеси от 100 до 20%. Все остальные параметры были взяты такими же, как и раньше. Электронные концентрации определялись по модели ВЧ разряда [5]. Результаты расчетов, проведенные для мощности разряда 0.025 W/cm^2 , показали, что средняя электронная концентрация в этих условиях практически линейно возрастает от $4.3 \cdot 10^8$ до $6.7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ с уменьшением содержания силана в смеси.

Уменьшение доли силана при постоянном давлении смеси привело к тому, что коэффициенты диффузии всех компонентов, кроме H_2 , выросли в 2–3 раза. Изменение концентраций всех продуктов реакции в этих условиях показано на рис. 6. Скорость роста пленки при этом возрастает, а относительный вклад силилила в общее осаждение увеличивается (рис. 7). Причина увеличения скорости роста пленки заключается в том, что, несмотря на падение концентрации силана, возрастание констант скоростей реакций индуцированных электронным ударом (см. выражения (4), (5)) и увеличение концентраций электронов приводит к общему увеличению производства осаждающихся компонентов. Кроме того, уменьшение концентрации одновременно с ростом коэффициентов диффузии приводит к тому, что большая часть производимого силила идет на осаждение. Последнее верно и относительно всех других осаждающихся компонентов, за исключением Si_2H_3 и Si_2H_4 , которые эффективно разлагаются молекулярным водородом.

Поведение силилила объясняется тем, что по мере увеличения концентрации H_2 и падения концентрации силана (одновременно с увеличением коэффициентов диффузии) существенно возрастает доля силилила, приходящаяся на осаждение. При этом возрастает интенсивность описанной выше циклической реакции, приводящей к восстановлению концентрации SiH_2 .

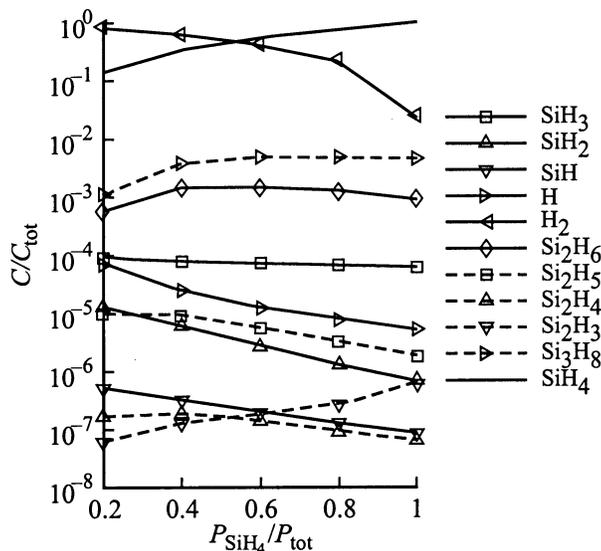


Рис. 6. Зависимости концентраций всех компонентов от доли силана в исходной силаново-водородной смеси, находящейся при постоянном давлении.

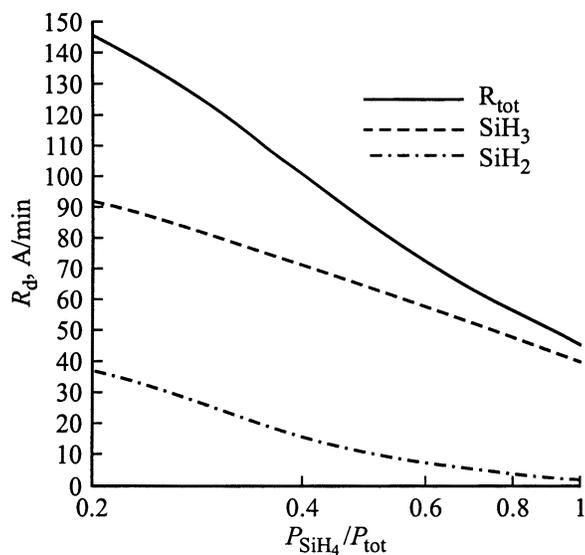


Рис. 7. Зависимости скорости роста пленки и вкладов в нее силана и силлилала от доли силана в исходной силаново-водородной смеси, находящейся при постоянном давлении.

Следует отметить также существенное снижение концентрации Si_3H_8 по мере увеличения разбавления (рис. 6). Причина этого снижения заключается в том, что наряду с уменьшением производства за счет реакции $\text{SiH}_4 + \text{Si}_2\text{H}_4$ его разложение обеспечивается реакцией с атомарным водородом, концентрация которого быстро растет. В результате резко снижается производство Si_4H_9 , а большая часть образующегося в результате реакций кремния идет на осаждение.

7) Особенности триодной схемы. Все описанные выше результаты были получены для диодной схемы, когда область разряда располагается между двумя электродами, один из которых служит подложкой, на которой растет пленка. Одной из альтернативных технологий является так называемая триодная схема, при которой область разряда отделена от подложки. Соответствующая постановка задачи описана в разделах 1, 2.

Для исследования влияния удаления электродов от подложки были проведены расчеты процесса роста пленки из чистой силановой плазмы при неизменных параметрах задачи, таких же как и выше (кроме параметра $L = 5 \text{ cm}$ и при переменном параметре l/L , который изменялся в пределах от 0.4 до 1). При этом значения электронных концентраций, полученные по модели ВЧ разряда [5], изменялись от $6.8 \cdot 10^8$ до $4.9 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$.

Результаты расчетов, полученные по приведенным выше аналитическим зависимостям для величины потока силила (11), а также для профиля концентрации атомарного водорода (9), (10), хорошо согласуются с результатами численного моделирования, что показано на рис. 8 и 9 соответственно.

При изменении параметра l/L в указанных выше пределах скорость роста пленки (при постоянной мощности разряда) уменьшалась всего в 2 раза. Причина медленного уменьшения скорости роста при удалении электрода от подложки заключается в увеличении электронных концентраций и констант скоростей реакций, индуцированных электронным ударом, при уменьшении межэлектродного расстояния l , которое частично компенсирует разложение кремнийсодержащих компонентов вне области разряда. Кроме того, следует отметить резкое уменьшение вклада силлилала в рост пленки,

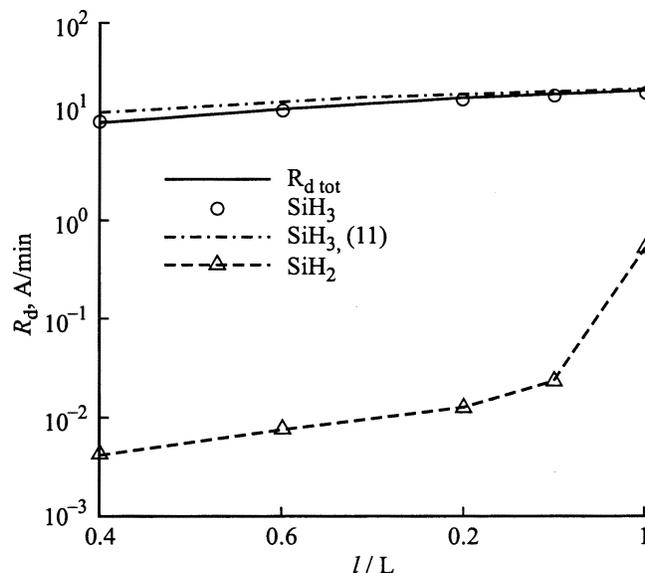


Рис. 8. Зависимости скорости роста пленки и вкладов в нее силила и силлилала от отношения области разряда ко всей рабочей зоне реактора. Численное и аналитическое решение (формула (11)).

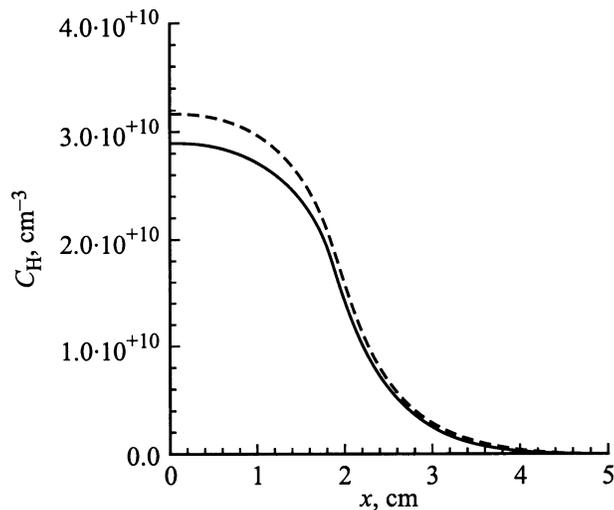


Рис. 9. Профили атомарного водорода для случая триодной схемы реактора ($l/L = 0.4$): сплошная кривая — аналитическое решение, штриховая — численное решение.

которое начинается сразу при удалении электрода от подложки (рис. 8). Этот факт особенно примечателен, если учесть, что максимальная его концентрация и общее производство при этом возрастают. Можно выделить две основные причины такого эффекта. Первая состоит в том, что реакционно-диффузионная длина у силсила гораздо меньше, чем у силила, поэтому его объемное разложение более эффективно. Вторая причина заключается в принципиально различных механизмах их производства. Основным поставщиком силсила является реакция силана с атомарным водородом, который, как хорошо видно на рис. 9, заметно диффундирует за пределы области разряда. В то же время основной вклад в производство силсила вне разряда дает реакция силана с самим собой, поэтому производство SiH_2 вне разряда мал.

Заключение

В настоящей работе проведены численные исследования роста пленок гидрированного аморфного кремния при различных условиях в ростовой камере.

Сравнение с экспериментальными данными продемонстрировало способность модели с разумной точностью предсказывать скорость роста пленки и концентрации отдельных компонентов.

Показано, что широко используемая методика разбавления силана молекулярным водородом приводит одновременно к увеличению скорости роста пленки и уменьшению образования высших силанов, что делает эту технологию более экономичной и экологически чистой. Кроме того, такое разбавление приводит к увеличению вклада силсила в рост пленки, что заметно сказывается на ее свойствах.

Проанализирована широко распространенная схема реактора. Численное моделирование показало, что эффективное разложение силсила вне области разряда приводит к снижению его вклада в рост пленки по мере удаления подложки от разряда.

Полученные аналитические выражения для потоков силила и силсила, а также для профиля атомарного водорода хорошо аппроксимируют результаты численных расчетов и могут использоваться для проведения соответствующих оценок.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ № 97-01-00233 и INTAS N 96-0235.

Список литературы

- [1] Голикова О.А. // ФТП. 1991. Т. 25. Вып. 9. С. 1517–1535.
- [2] Kushner M.J. // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 63. N 8. P. 2532–2551.
- [3] Горбачев Ю.Е., Затевахин М.А., Каганович И.Д. // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 12. С. 89–110.
- [4] Nienhuis G.J., Goedheer W.J. et al. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82. P. 2060–2071.
- [5] Жилев М.И., Швейгерт В.А., Швейгерт И.В. // ПМТФ. 1994. Т. 35. № 1. С. 13–21.
- [6] Wilke C.R. // Chem. Eng. Progress. 1950. Vol. 46. N 2. P. 95–104.
- [7] Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 930 с.
- [8] Гинзбург И.П. Трение и теплопередача при движении смеси газов. Л.: Изд-во университета, 1975. 278 с.
- [9] Perrin J., Leroy O. // Contrib. Plasma Phys. 1996. Vol. 36. N 3. P. 3–49.
- [10] Itabashi N., Kamo K., Nishawaki N. // Jap. J. Appl. Phys. 1989. Vol. 28. N 2. P. 325–328.
- [11] Perrin J. // J. Phys. D. 1993. Vol. 26. P. 1662–1679.